

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 40 02 875 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 02 875.5  
㉑ Anmeldetag: 1. 2. 90  
㉒ Offenlegungstag: 8. 8. 91

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 41 M 5/26**  
B 32 B 7/02  
B 32 B 27/06  
C 09 D 5/26  
// B 32 B 27/32, 7/12,  
7/06, C 09 D 167/00,  
175/04, 7/12, G 11 B  
7/24

DE 40 02 875 A 1

㉔ Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE; Telenorma GmbH,  
6000 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:  
Rohrka, Heinz-Werner, 6229 Kiedrich, DE; Moses,  
Klaus, 6232 Bad Soden, DE; Heßberger, Harald, Dr.,  
6270 Idstein, DE; Hultsch, Günter, Dr., 6200  
Wiesbaden, DE

㉖ Löscharer Aufzeichnungsträger

㉗ Der löscharer Aufzeichnungsträger ist aus einer Trägerfolie, insbesondere aus Polypropylen, und einer Aufzeichnungsschicht, deren Lichtextinktion durch Temperaturänderung reversibel veränderbar ist, aufgebaut. Die Trägerfolie besteht aus einer opaken biaxial streckorientierten Folie aus thermoplastischem Kunststoff mit einer Vakuolenstruktur. Zwischen der Trägerfolie und der Aufzeichnungsschicht befindet sich eine dunkle Farbstoffschicht. Die Aufzeichnungsschicht ist gewöhnlich mit einer Schutzschicht, beispielsweise mit einer Kunststoffolie, abgedeckt. Die dunkle Farbstoffschicht enthält vorzugsweise Rußteilchen.

DE 40 02 875 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen löschraren Aufzeichnungsträger, vorzugsweise in Band- oder Blattform, aufgebaut aus einer Trägerfolie und einer Aufzeichnungsschicht, deren Lichtextinktion durch Temperaturänderung reversibel veränderbar ist.

Eine Trägerfolie mit einer solchen Schicht ist aus der EP-A-00 14 826 bekannt geworden. Dieser Gegenstand besitzt eine Aufzeichnungsschicht mit reversibel fixierter und temperaturabhängiger Lichtextinktion. Bei Verwendung des Gegenstandes als löschraren optischen Aufzeichnungsträger werden durch partielle Einwirkung von Wärme Bilder erzeugt, die zur Aufzeichnung von Daten benutzt werden können. Durch erneute Wärmeeinwirkung können die durch Wärme erzeugten Aufzeichnungen wieder gelöscht werden. Die hierzu vorgesehene Trägerfolie ist transparent und besteht beispielsweise aus Polyester (Polyterephthalsäureglycolester).

Der bekannte Gegenstand zeigt allerdings den Nachteil, daß die Änderung der Lichtextinktion in der Aufzeichnungsschicht für das menschliche Auge nur schwierig zu erkennen ist. Es ist somit Aufgabe der Erfindung, den löschraren Aufzeichnungsträger dahingehend zu verbessern, daß die auf diesem erzeugten optischen Informationen für das Auge ohne optische Hilfsmittel leicht lesbar sind.

Diese Aufgabe wird durch einen löschraren Aufzeichnungsträger mit den in Anspruch 1 genannten Merkmalen gelöst. Die abhängigen Ansprüche geben zweckmäßige Weiterbildungen des Aufzeichnungsträgers an.

Unter Aufzeichnungsträger ist ein Träger zum Speichern von Informationen und Daten zu verstehen, worunter Zahlen, Buchstaben, Bilder, Muster und dergleichen zu verstehen sind.

Erfindungsgemäß besteht die Trägerfolie aus einer biaxial streckorientierten Folie aus thermoplastischem Kunststoff, vorzugsweise aus Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat (vgl. US-A-41 87 113) oder Polyester-mischungen, oder Polypropylen (vgl. US-A-43 03 708, US-A-46 63 219), die durch einen Gehalt an festen inerten Teilchen und Vakuolenstruktur der Trägerfolie ein opakes, vorzugsweise weißes Aussehen verleihen. Durch die Vielzahl von Mikrohohlräumen, die durch das Aufreißen der Polymermatrix an den Oberflächen der inerten Teilchen beim Streckvorgang entstanden sind, ist die Dichte der Folie relativ niedrig im Vergleich zu der rein rechnerischen Dichte, die sich aus dem Polymeranteil und dem Teilchenanteil ergibt.

Das Polypropylen der Trägerfolie ist ein isotaktisches Homopolymerisat mit einem n-heptanlöslichen Anteil von höchstens 15 Gew.-% oder Mischpolymerisat des Propylens mit Ethylen und/oder alpha-Olefinen mit 4 bis 8 C-Atomen oder eine Mischung aus diesen Polymeren und/oder anderen Polyolefinen. In den Mischpolymerisaten beträgt die Comonomermenge von Ethylen und den alpha-Olefinen jeweils im allgemeinen maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das Mischpolymerisat. Bevorzugte Monomere sind Ethylen und/oder Buten-(1). Geeignete Polyolefine in der Polymermischung sind HDPE, LDPE und LLDPE, wobei der Anteil dieser Polyolefine jeweils 15 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, nicht übersteigt.

Die Trägerfolie ist ein- oder mehrschichtig, insbesondere zwei- oder dreischichtig aufgebaut. Bei zweischichtigem Aufbau ist vorzugsweise die äußere Schicht, welche eine der beiden äußeren Oberflächen des Aufzeich-

nungsträgers bildet, teilchenfrei. Bei dreischichtigem Aufbau sind die Teilchen nur in der mittleren Schicht vorhanden. Die einzelnen Schichten bestehen beispielsweise aus Polyester und/oder Copolyester oder aus den genannten Homound/oder Mischpolymerisaten des Propylens, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Polyolefinen.

Die teilchenhaltige Schicht einer Trägerfolie aus Polypropylen zeigt eine verringerte Dichte von 0,4 bis 0,8 g/cm<sup>3</sup>, die auf eine große Anzahl von Mikrohohlräumen (Vakuolen) zurückzuführen ist, welche beim Strecken der Folie nach der Extrusion, bzw. der Coextrusion der mehrschichtigen Folie, entstanden sind. Beim Strecken wird die Polymermatrix an den Korngrenzen der Füllstoffteilchen aufgerissen, was zu freien, leeren, ungefüllten Räumen in der Folie führt. Diese Mikrohohlräume sind über das ganze Folienvolumen, soweit dort Füllstoffteilchen vorhanden sind, verteilt. Infolge der Brechung des Lichtes an diesen Hohlräumen zeigt die Folie ein opakes, perlmuttartig glänzendes Aussehen. Sofern die äußere Oberfläche der Trägerfolie beschreibbar sein soll, wird eine nur einschichtige füllstoffhaltige Trägerfolie eingesetzt, welche aufgrund ihrer porigen Struktur eine raue Oberfläche zeigt. Diese Trägerfolie ist als synthetisches Papier bekannt. Sofern die Trägerfolie mehrschichtig ist, muß zumindest die äußere Schicht die Vakuolenstruktur besitzen, um eine beschreibbare raue Oberfläche zu gewährleisten. Die Gesamtdicke der Trägerfolie beträgt 12 bis 180, vorzugsweise 30 bis 80 Mikrometer.

Die Menge an Füllstoffteilchen beträgt 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Trägerfolie. Der eingesetzte Füllstoff hat eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 10 Mikrometer. Bei den Füllstoffen handelt es sich um die bei opaken Folien üblichen anorganischen Teilchen, wie Calciumcarbonat (Kreide), Siliciumdioxid und/oder Titandioxid. Geeignet sind auch pulverförmige organische Polymere, die mit dem Material der Trägerfolie unverträglich sind, z. B. Teilchen aus Polyamid, Polycarbonat oder Polyester in der Polypropylenschicht.

Die Trägerfolie enthält ferner übliche Additive wie sie bei extrudierten Kunststoffolien zweckmäßig sind, wie z. B. Antioxidantien, Antistatika, Gleitmittel, Antiblockmittel und/oder Stabilisatoren in einer jeweils wirksamen Menge.

Die Trägerfolie wird durch Extrusion der Polymer-schicht bzw. durch Coextrusion der die einzelnen Schichten bildenden schmelzflüssigen Polymermaterialien durch eine Flachdüse, Abschreckung und Verfestigung des Schmelzfilms, anschließendes biaxiales Streckorientieren in Längs- und Querrichtung und abschließendes Hitzefixieren hergestellt. Zum biaxialen Strecken wird die Folie erhitzt und zuerst in Längsrichtung und anschließend in Querrichtung oder zuerst in Querrichtung und dann in Längsrichtung gestreckt. Die Längsstreckung erfolgt beispielsweise bei 120 bis 130°C im Verhältnis 5 : 1 bis 7 : 1 und die anschließende Querstreckung bei 160 bis 170°C im Verhältnis 8 : 1 bis 10 : 1, die Hitzefixierung bei 150 bis 170°C etwa 0,5 bis 10 s lang.

Auf der Oberfläche der Trägerfolie, welche der Aufzeichnungsschicht zugewandt ist, ist eine dunkle Farbstoffschicht vorhanden. Unter einer dunklen Farbstoffschicht ist eine Schicht zu verstehen, die das sichtbare Licht weitgehend absorbiert. Sie zeigt vorzugsweise graues bis tiefschwarzes Aussehen, es ist aber auch eine dunkelrote, dunkelblaue, dunkelgrüne oder dunkelbrau-

ne Farbgebung möglich. Die Farbstoffschicht enthält entsprechende anorganische und/oder organische Farbstoffe oder Farbpigmente üblicher Pigmentgröße, insbesondere anorganische Schwarzpigmente wie Bleioxid, Eisenoxidschwarz, Eisen-Mangan-Schwarz, Spinnelschwarz, Pigment-Ruß oder Graphit-Teilchen oder dunkelfarbige Pigmente wie Kobaltblau, Ultramarinblau, Eisenblau oder Manganblau oder Mischungen dieser Pigmente. Bevorzugt ist die Farbstoffschicht allerdings tiefschwarz. Außer dem Farbstoff enthält die Farbstoffschicht übliche Füllstoffe und Bindemittel. Die Farbstoffschicht kann allerdings auch aus einer dunkel gefärbten Kunststoffolie bestehen, beispielsweise aus Polyester wie Polyethylenterephthalat, oder Polyolefin wie Polypropylen, welche vorzugsweise Rußteilchen enthalten. Die Dicke der Farbstoffschicht beträgt im allgemeinen 0,5 bis 15 Mikrometer, insbesondere 2 bis 10 Mikrometer. Wird eine Farbstoff enthaltende Kunststoffolie eingesetzt, ist die Dicke dieser Folie 6 bis 50, insbesondere 15 bis 30 Mikrometer.

Es ist für die Zwecke der Erfindung günstig, wenn zusätzlich auch die Trägerfolie anorganische und/oder organische Farbstoffe enthält. Im allgemeinen enthält die Trägerfolie allerdings keine dunklen Farbstoffe, sondern nur ein Weißpigment, um ihren papierartigen Charakter zu unterstreichen.

Die Farbstoffschicht befindet sich üblicherweise direkt auf der Trägerfolie und wird beispielsweise durch Bedruckung oder Lackierung auf die Oberfläche der Trägerfolie aufgebracht. Bei ungenügender Haftung wird gegebenenfalls ein Haftvermittler oder Klebstoff zwischen der Trägerfolie und der Farbstoffschicht eingesetzt. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Farbstoffschicht aus einer eingefärbten Kunststoffolie besteht, welche sich nicht ohne weiteres mit der Trägerfolie verbindet.

In diesem Fall kann der Klebstoff auch aus einem heißsiegelfähigen Material bestehen.

Die Aufzeichnungsschicht, die in der EP-A-00 14 826 beschrieben wird, besteht aus einem Stoffpaar (A und B). Um die Veränderung der Lichtextinktion zu beschreiben, seien die Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  wie folgt definiert:  $T_1$  kleiner  $T_2$  kleiner  $T_3$ . Ausgehend von  $T_1$  ist die Aufzeichnungsschicht durch Erwärmung auf die Temperatur  $T_2$  in einen transparenten und durch Erwärmung auf  $T_3$  in einen nicht transparenten Zustand veränderbar. Ausgehend von  $T_2$  erhält man beim anschließenden Abkühlen unter einen unteren Temperaturwert  $T_1$  eine besonders hohe Lichtextinktion, beim Erwärmen auf eine Temperatur  $T_3$  und anschließendem Abkühlen unter  $T_1$  eine minimale Lichtextinktion.

Der eine Stoff (A) besteht aus wenigstens einem Polymer und/oder Harzmatrixmaterial, beispielsweise einem Polyesterharz. Der andere Stoff (B) des Stoffpaares ist wenigstens eine organische niedermolekulare Substanz, die zumindest teilweise als disperse unlösliche Phase im Stoff (A) enthalten ist, beispielsweise eine oder mehrere Fettsäuren. Weitere geeignete Stoffpaare (A und B) sind in der genannten Literaturstelle angegeben. Die Dicke der Aufzeichnungsschicht beträgt gewöhnlich 2 bis 50, insbesondere 10 bis 25 Mikrometer.

In der Aufzeichnungsschicht lassen sich durch einfache Wärmeentwicklung ohne Nachbehandlung und ohne chemische Naßverfahren Aufzeichnungen erzeugen, die ebenfalls ausschließlich durch Wärmeeinwirkung gelöscht werden können. Nach dem Löschen der Aufzeichnungen kann die Aufzeichnungsschicht erneut für Datenaufzeichnungen verwendet werden. Beim Be-

schriften der Folie werden die Informationen beispielsweise bei der Temperatur  $T_2$  in transparenter Form aufgezeichnet, wenn die Folie ursprünglich in nicht transparenter Form vorlag. Ebenso ist es möglich, den Schreibvorgang umzukehren und eine ursprüngliche transparente Folie durch partielles Aufheizen auf  $T_3$  mit einer Information zu versehen.

Die auf der Aufzeichnungsschicht enthaltenen Bilder lassen sich mit dem Auge wesentlich deutlicher und leichter erkennen als bei bekannten Aufzeichnungsträgern.

Die Aufzeichnungsschicht befindet sich im allgemeinen direkt auf der Farbstoffschicht. Sofern allerdings Gefahr besteht, daß das Material oder eine Komponente der Aufzeichnungsschicht in die Farbstoffschicht auswandert, oder umgekehrt, daß eine oder mehrere Komponenten der Farbstoffschicht in die Aufzeichnungsschicht eindringt, so wird zwischen den beiden Schichten eine geeignete Trennschicht vorgesehen, vorzugsweise eine pigmentfreie, glasklare Kunststoffolie geringer Dicke, beispielsweise aus Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyolefin wie Polypropylen. Die Dicke der Trennschicht liegt im Bereich von 0,5 bis 75, insbesondere 2 bis 36 Mikrometer.

Um die Aufzeichnungsschicht vor mechanischen Einwirkungen zu schützen, ist sie zweckmäßigerweise mit einer transparenten kratzfesten Schutzschicht abgedeckt. Geeignet hierfür ist ein hochtransparenter Schutzlack, beispielsweise aus durch Strahlung härtenden Polymeren, oder eine glasklare Kunststoffolie mit ausreichender Festigkeit, z. B. eine Polyesterfolie, welche mit einem geeigneten Klebstoff mit der Aufzeichnungsschicht verbunden wird. Die Dicke der Schutzschicht hängt ab von der Beanspruchung und sollte mindestens 1 Mikrometer betragen, im allgemeinen sind maximal 75 Mikrometer ausreichend. Wird eine Kunststoffolie als äußere Schutzschicht verwendet, beträgt ihre Dicke 2 bis 35, insbesondere 4 bis 15 Mikrometer. Die Dicke der Klebstoffschicht ist vergleichsweise geringer und beträgt maximal 2 Mikrometer.

Der Aufzeichnungsträger ist gewöhnlich band- oder blattförmig, er kann auch bahnförmig in aufgerolltem Zustand in den Handel gebracht werden und vor Gebrauch auf das gewünschte Format zugeschnitten werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1

Eine opake Polypropylenfolie mit einer Dichte von  $0,45 \text{ g/cm}^3$ , aufgebaut aus einer Trägerschicht aus 80 Gew.-Tl. Propylenhomopolymerisat und 20 Gew.-Tl. pulverförmigem Calciumcarbonat, mittlere Teilchengröße 3 bis 4 Mikrometer, und beidseitigen Deckschichten (Dicke jeweils 1 Mikrometer) aus einem  $C_2/C_3$ -Copolymerisat ( $C_2$ -Anteil 4 Mol-%), Gesamtdicke 80 Mikrometer, wurde als Trägerfolie einseitig mit einer Pigment-Ruß enthaltenden tief schwarzen Farbschicht bedruckt, Dicke der Farbschicht 3 Mikrometer. Die Farbschicht wurde mit einer Aufzeichnungsschicht aus Polyesterharz und einem Gemisch von Fettsäuren versehen. Auf die Aufzeichnungsschicht wurde mittels Rasterwalze im Flexo- oder Tiefdruck ein hochtransparenter Schutzlack auf Basis einer Mischung aus Polyurethan und PVC mit einer Dicke von 2 Mikrometer aufgebracht.

## Beispiel 2

Eine opake Polypropylenfolie mit einer Dichte von 0,40 g/cm<sup>3</sup>, aufgebaut aus 75 Gew.-Tl. Propylenhomopolymerisat und 25 Gew.-Tl. pulverförmigem Calciumcarbonat, mittlere Teilchengröße 3 bis 4 Mikrometer, und beidseitigen Deckschichten wie die Trägerfolie des Beispiels 1, Gesamtdicke 60 Mikrometer, wurde wie in Beispiel 1 mit einer Farbschicht und einer Aufzeichnungsschicht versehen. Als äußere Schutzschicht wurde eine biaxial streckorientierte und thermofixierte Polyethylenterephthalatfolie, Dicke 12 Mikrometer, mit einer Klebstoffschicht auf Basis eines Zweikomponenten-Polyurethanklebers, Dicke 1 Mikrometer, auf die Aufzeichnungsschicht aufgebracht.

## Beispiel 3

Der Aufzeichnungsträger zeigte den Aufbau analog Beispiel 2. Zusätzlich wurde eine Trennfolie aus einer biaxial streckorientierten und thermofixierten Polyethylenterephthalatfolie, Dicke 12 Mikrometer, zwischen der Aufzeichnungsschicht und der Farbstoffschicht vorgesehen. Zur Herstellung dieses Aufzeichnungsträgers wurde die Trennfolie auf der einen Seite mit der Farbschicht und auf der anderen Seite mit der Aufzeichnungsschicht versehen. Die Farbschicht wurde mit einem Klebstoff mit der Trägerfolie und die Aufzeichnungsschicht mit einem Klebstoff mit einer Schutzfolie verbunden.

## Beispiel 4

Der Aufzeichnungsträger wurde analog Beispiel 3 hergestellt. Als äußere Schutzschicht wurde der hochtransparente Schutzlack des Beispiels 1 direkt auf die Aufzeichnungsschicht aufgebracht.

## Beispiel 5

Der Aufzeichnungsträger wurde analog Beispiel 3 hergestellt. Anstelle der Farbschicht und der Trennschicht wurde eine mit Rußpartikel eingefärbte biaxial streckorientierte und thermofixierte Polyethylenterephthalatfolie, Dicke 23 Mikrometer, eingesetzt. Diese wurde mit ihrer einen Oberfläche mit der Trägerfolie mit einem Zweikomponenten-Polyurethankleber verklebt, die andere Oberfläche wurde analog Beispiel 3 mit der Aufzeichnungsschicht beschichtet und diese mit einer Schutzfolie verklebt.

## Beispiel 6

Der Aufzeichnungsträger wurde analog Beispiel 5 hergestellt. Als äußere Schutzschicht wurde der Schutzlack des Beispiels 1 auf die Aufzeichnungsschicht aufgebracht.

## Patentansprüche

1. Löschbarer Aufzeichnungsträger, vorzugsweise in Band- oder Blattform, aufgebaut aus einer Trägerfolie und einer Aufzeichnungsschicht, deren Lichtextinktion durch Temperaturänderung reversibel veränderbar ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Trägerfolie aus einer opaken biaxial streckorientierten Folie aus thermoplastischem Kunststoff besteht, die eine Vakuolenstruktur aufweist,

und daß sich zwischen der Trägerfolie und der Aufzeichnungsschicht eine dunkle Farbstoffschicht befindet.

2. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerfolie aus Polypropylen besteht.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufzeichnungsschicht mit einer Schutzschicht abgedeckt ist.

4. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht aus einer Kunststoffolie besteht, die mit der Aufzeichnungsschicht verklebt ist.

5. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die dunkle Farbstoffschicht Rußteilchen enthält.

6. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffschicht aus einer pigmentierten Kunststoffolie besteht.

7. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen der Trägerfolie und der Farbstoffschicht eine Klebstoffschicht befindet.

8. Aufzeichnungsträger nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen der Farbstoffschicht und der Aufzeichnungsschicht eine Trennschicht befindet.

German Patent No. DE 40 02 875 A1  
(Offenlegungsschrift)

SEP 12 2002

Job No.: 6194-89696

Ref.: DKT# 10234-2

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA



FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
GERMAN PATENT OFFICE  
PATENT NO. DE 40 02 875 A1  
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl. <sup>5</sup> :	B 41 M 5/26
	B 32 B 7/02
	B 32 B 27/06
	C 09 D 5/26
	//B32B 27/32
	7/12
	7/06
	C 09 D 167/00
	175/04
	7/12
	G 11 B 7/24
Filing No.:	P 40 02 875.5
Filing Date:	February 1, 1990
Laid-open Date:	August 8, 1991

ERASABLE RECORDING MEDIUM

Inventors:	Heinz-Werner Rohrka 6229 Kiedrich, DE
	Klaus Moses 6232 Bad Soden, DE
	Dr. Harald Hessberger 6270 Idstein, DE
	Dr. Günter Hultzsch 6200 Wiesbaden, DE
Applicants:	Hoechst AG 6230 Frankfurt, DE
	Telenorma GmbH 6000 Frankfurt, DE



1

-----



The erasable recording medium is formed of a carrier film, in particular of polypropylene, and a recording layer, whose light extinction is reversibly modifiable through changes of temperature. The support film consists of an opaque biaxial stretch-oriented film of thermoplastic material with a vacuole structure. Between the carrier film and the recording layer there is a dark dye layer. The recording layer is usually covered with a protective layer, for example a plastic film. The dark dye layer preferably contains carbon black particles.

The invention refers to an erasable recording medium, preferably in band or sheet form, which is formed of a carrier film, and a recording layer whose light extinction is reversibly modifiable through changes of temperature.

A carrier film with such a layer is already known from EP-A-00 14 826. This film has a recording layer with reversibly fixed and temperature-dependent light extinction. When using the object as an erasable optical recording medium, images that can be used to record data are formed through the partial effect of heat. With the reapplication of heat, the recordings generated by the heat can again be erased. The carrier film provided for this is transparent and consists, for example, of polyester (polyterephthalic acid glycol ester).

The known film, however, has the disadvantage that the change of the light extinction in the recording layer is difficult to detect by the human eye. It is thus the task of the invention to improve the erasable recording medium to the extent that optical information generated on it is easily read by eye without optical aids.

This task is solved by an erasable recording medium with the characteristics indicated in Claim 1. The dependent claims point to expedient further developments of the recording medium.

A recording medium is understood to be a medium for storage of information and data, which are understood to mean figures, letters, images, patterns and the like.

In accordance with the invention carrier film consists of a biaxial stretch-oriented film of thermoplastic material plastic, preferably of polyester, especially of polyethylene terephthalate (see US-A-41 87 113) or polyester blends, or polypropylene (see US-A-43 03 708, US-A-46 63 219), which confer on the carrier film an opaque appearance, preferably white, because they contain solid inert particles and have a vacuole structure. Because of the large number of microvoids which have resulted from the cracking of the polymer matrix at the surface of the inert particles in the stretching operation, the density of the film is relatively low when compared to the purely theoretical thickness that results from the amount of polymer and amount of particles.



The polypropylene of the carrier film is an isotactic homopolymer with an n-heptane-soluble fraction of maximum of 15 wt% or a mixed polymer of propylene with ethylene and/or  $\alpha$ -olefins with 4 to 8 C atoms, or a blend of these polymers and/or other polyolefins. In the mixed polymers, the comonomer amount of ethylene and  $\alpha$ -olefins in each case is in general a maximum of 10 wt% with respect to the mixed polymer. Preferred monomers are ethylene and/or 1-butene. Suitable polyolefins in the polymer mixture are HDPE, LDPE and LLDPE, where the fraction of these polyolefins does not each exceed 15 wt% with respect to the polymer mixture.

The carrier film is formed as a single or multiple layer, especially as a two- or three-layer structure. In the case of a two-layer structure preferably the outer layer, which forms one of the two outer surfaces of the recording medium, is free of particles. In the case of a three-layer structure, the particles are present only in the middle layer. The individual layers consist, for example, of polyester and/or copolyester or of the said homo- and/or mixed polymers of propylene, optionally in a mixture with other polyolefins.

The particle-containing layer of a carrier film of polypropylene exhibits a reduced density of 0.4 to 0.8 g/cm<sup>3</sup>, which is due to a large number of microvoids (vacuoles), which resulted from the stretching of the film after extrusion or coextrusion of the multilayer film. During stretching, the polymer matrix becomes torn at the grain boundaries of the filler particles, which leads to free, empty, unfilled spaces in the film. These microvoids are distributed over the entire volume of the film, to the extent that filler particles are present. As a consequence of the refraction of light at these voids, the film shows an opaque, pearlescent appearance. If the outer surface of the carrier film is supposed to be writable, a single layer filler-containing carrier film is used, which exhibits a rough surface because of its porous structure. This carrier film is known as synthetic paper. If the carrier film is a multilayer film, at least the outer layer must have the vacuole structure in order to guarantee a writable rough surface. The total thickness of the carrier film is 12 to 180, preferably 30 to 80  $\mu$ m.

The amount of filler particles is 1 to 30 wt% with respect to the total weight of the carrier film. The filler that is used has an average particle size of 1 to 10  $\mu$ m. The fillers are the inorganic particles that are usual in the case of opaque films, such as calcium carbonate (chalk), silicon dioxide, and/or titanium dioxide. Also suitable are powdered organic polymers that are incompatible with the material of the carrier film, for example, particles of polyamide, polycarbonate, or polyester in the polypropylene layer.

The carrier film additionally contains conventional additives such as are expedient in the case of extruded plastic films, for example, antioxidants, antistatic agents, lubricants, antiblocking agents and/or stabilizers, each in an effective amount.



The carrier film is produced by extrusion of the polymer layer or coextrusion of the molten polymer materials that form the individual layers through a flat nozzle, stretching and consolidating the melt film, followed by biaxial stretch orientation in the lengthwise and transverse directions and then heat fixation. For biaxial stretching, the film is heated and stretched first in the lengthwise direction and then in the transverse direction or first in the transverse direction and then in the lengthwise direction. The lengthwise stretching takes place, for example, at 120 to 130°C in a 5:1 to 7:1 ratio, and the subsequent transverse stretching takes place at 160 to 170°C in an 8:1 to 10:1 ratio, and heat fixing takes place at 150 to 170°C for about 0.5 to 10 sec.

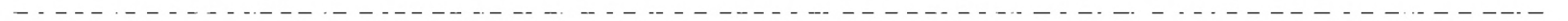
On the surface of the carrier film turned toward the recording layer there is a dark dye layer. A dark dye layer is understood to be a layer that largely absorbs visible light. It preferably has a gray to deep black appearance, but a dark red, dark blue, dark green or dark brown color is also possible. The dye layer contains the corresponding inorganic and/or organic dyes or dye pigments of the usual pigment size, in particular inorganic black pigments like lead oxide, iron oxide black, iron manganese black, spinel black, pigment carbon black or graphite particles or dark colored pigments like cobalt blue, ultramarine blue, iron blue or manganese blue or mixtures of these pigments. However, it is preferred for the dye layer to be deep black. Besides the dye, the dye layer contains the usual fillers and binders. The dye layer can, however, also consist of a dark colored plastic film, for example, a polyester like polyethyleneterephthalate, or a polyolefin like polypropylene, which preferably contains carbon black particles. The thickness of the dye layer in general amounts to 0.5 to 15  $\mu\text{m}$ , especially 2 to 10  $\mu\text{m}$ . If a plastic film containing a dye is used, the thickness of this film is 6 to 50, especially 15 to 30  $\mu\text{m}$ .

It is a good idea for the purpose of the film if the carrier film additionally contains inorganic and/or organic dyes. In general, however, the carrier film does not contain dark dyes, but rather only a white pigment to underscore its paper-like character.

The dye layer is usually directly on the carrier film and is applied, for example, by printing or coating on the surface of the carrier film. If adhesion is insufficient, an adhesion aid or adhesive is optionally used between the carrier film and the dye layer. This is the case when the dye layer consists of a colored plastic film that does not usually bond to the carrier film.

In this case, the adhesive can consist of a heat-sealable material.

The recording layer, which is described in EP-A-00 14 826, consists of a pair of substances (A and B). In order to describe the change of the light extinction, the temperatures  $T_1$ ,  $T_2$  and  $T_3$  should be defined as follows:  $T_1$  is less than  $T_2$  is less than  $T_3$ . Starting from  $T_1$ , the recording layer can be changed to a transparent state by heating to temperature  $T_2$  and to a nontransparent state by heating to temperature  $T_3$ . Starting from  $T_2$  with subsequent cooling, one



obtains a particularly high light extinction under a lower temperature value  $T_1$ , while with heating to a temperature  $T_3$  and then cooling to below  $T_1$ , one obtains a minimal light extinction.

The one substance (A) consists of at least one polymer and/or resin matrix material, for example a polyester resin. The other substance (B) of the pair of substances is at least one organic low-molecular substance that is contained at least partially in substance (A) as a finely divided insoluble phase, for example, one or more fatty acids. Other suitable pairs of substances (A and B) are given in the said literature reference. The thickness of the recording layer is usually 2 to 50, especially 10 to 25  $\mu\text{m}$ .

Recordings can be generated in the recording layer by simple heat development without secondary treatment and without chemical wet processes and can likewise then be erased under the effect of heat. After erasing the recordings, the recording layer can be reused for data recording. In writing to the film, the information is recorded, for example, at temperature  $T_2$  in the transparent form, if the film was originally in a nontransparent form. Likewise, it is possible to reverse the writing process and to provide an originally transparent film with information by partial heating to  $T_3$ .

The images contained on the recording layer can be detected with the eye considerably more clearly and more easily than in the case of the known recording media.

The recording layer is generally situated directly on the dye layer. However, if there is a danger that the material or a component of the recording layer will migrate into the dye layer or, conversely, that one or more components of the dye layer will permeate into the recording layer, then a suitable separation layer will be provided between the two layers, preferably a pigment-free glass-clear plastic film of low thickness, for example, of polyester like polyethyleneterephthalate, or polyolefin like polypropylene. The thickness of the separating layer lies in the range of 0.5 to 75, especially 2 to 36  $\mu\text{m}$ .

In order to protect the recording layer from mechanical perturbations, it is expediently covered with a transparent scratch-resistant protective layer. A highly transparent protective varnish is suitable for this, for example, one made of radiation-hardened polymers, or a glass-clear plastic film with sufficient strength, for example, a polyester film bonded to the recording layer with a suitable adhesive. The thickness of the protective film depends on the stress and should be at least 1  $\mu\text{m}$ ; a maximum of 75  $\mu\text{m}$  is generally sufficient. If a plastic film is used as the outer protective layer, its thickness is 2 to 35, especially 4 to 15  $\mu\text{m}$ . The thickness of the adhesive layer is comparably low and amounts to a maximum of 2  $\mu\text{m}$ .

The recording medium is usually in the form of strips or sheets, but it can also be sold in strips in a rolled up state and cut to the desired format before use.

The invention is illustrated in more detail by the following examples.



1

-----



### Example 1

An opaque polypropylene film with a density of  $0.45 \text{ g/cm}^3$  formed on a carrier layer of 80 parts by weight propylene homopolymer and 20 parts by weight powdered calcium carbonate, average particle size 3 to 4  $\mu\text{m}$ , and two-sided top coating (thickness in each case 1  $\mu\text{m}$ ) of a  $\text{C}_2/\text{C}_3$  copolymer ( $\text{C}_2$  fraction 4 mol%), total thickness 80  $\mu\text{m}$ , was imprinted as carrier film on one side with a deep black dye layer containing pigment carbon black, with the thickness of the dye layer being 3  $\mu\text{m}$ . The dye layer was provided with a recording layer of polyester resin and a mixture of fatty acids. A highly transparent protective varnish based on a mixture of polyurethane and PVC with a thickness of 2  $\mu\text{m}$  was applied to the recording layer by means of screen rollers in flexoprinting or rotogravure.

### Example 2

An opaque polypropylene film with a density of  $0.40 \text{ g/cm}^3$  formed from 75 parts by weight propylene homopolymer and 25 parts by weight powdered calcium carbonate, average particle size 3 to 4  $\mu\text{m}$ , and top layers on both sides like the carrier film of Example 1, total thickness 60  $\mu\text{m}$ , was provided with a dye layer and a recording layer as in Example 1. A biaxial stretch-oriented and thermo-fixed polyethyleneterephthalate film, thickness 12  $\mu\text{m}$ , was applied as outer protective layer to the recording layer with an adhesive layer based on a two-component polyurethane adhesive, 1  $\mu\text{m}$  thick.

### Example 3

The recording medium showed a structure analogous to Example 2. In addition, a separation film of a biaxial stretch-oriented and heat-fixed polyethyleneterephthalate film, 12  $\mu\text{m}$  thick, was provided between the recording layer and the dye layer. To produce the recording medium, the separating film was provided on one side with the dye layer and on the other side with a recording layer. The dye layer was bonded to the carrier film with an adhesive and the recording layer was bonded with an adhesive to a protective film.

### Example 4

The recording medium was prepared by analogy with Example 3. The highly transparent protective varnish of Example 1 was applied directly to the recording layer as the outer protective layer.

### Example 5

The recording medium was prepared by analogy with Example 3. Instead of the dye layer and the separating layer, a biaxial stretch-oriented and heat-fixed polyethyleneterephthalate film



dyed with carbon black particles, 23  $\mu\text{m}$  thick, was used. This film was bonded on one of its surfaces to the carrier film by means of a two-component polyurethane adhesive, while the other surface was coated with the recording layer as in Example 3, and this layer was bonded to a protective film.

#### Example 6

The recording medium was made as in Example 5. The protective varnish of Example 1 was applied to the recording layer as the outer protective layer.

#### Claims

1. An erasable recording medium, preferably in band or sheet form, formed of a carrier film and a recording layer, whose light extinction is reversibly modifiable by changing the temperature, characterized by the fact that the carrier film consists of an opaque biaxial stretch-oriented film of thermoplastic material that has a vacuole structure, and that a dark dye layer is situated between the carrier film and the recording layer.
2. A recording medium as in Claim 1, characterized by the fact that the carrier film consists of polypropylene.
3. A recording material as in Claim 1 or 2, characterized by the fact that the recording layer is covered with a protective layer.
4. A recording medium as in Claim 3, characterized by the fact that the protective layer consists of a plastic film that is bonded to the recording layer.
5. A recording medium as in one of Claims 1 to 4, characterized by the fact that the dark dye layer contains carbon black particles.
6. A recording medium as in one of Claims 1 to 5, characterized by the fact that the dye layer consists of a pigmented plastic film.
7. A recording medium as in one of Claims 1 to 6, characterized by the fact that an adhesive layer is situated between the carrier film and the dye layer,
8. A recording medium as in one of Claims 1 to 7, characterized by the fact that a separating layer is situated between the dye layer and the recording layer.

